

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-326046

(43) Date of publication of application : 26. 11. 1999

(51) Int. Cl.

G01J 3/28

(21) Application number : 10-128566

(71) Applicant : NIRECO CORP

(22) Date of filing : 12. 05. 1998

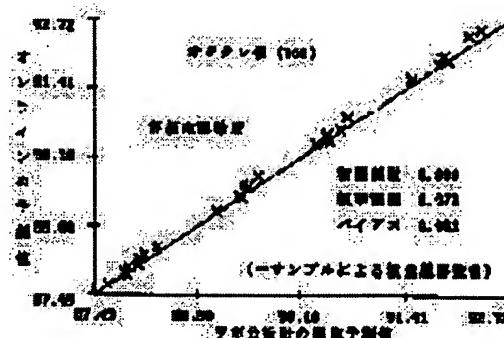
(72) Inventor : KOBAYASHI TOMOYUKI
KOBAYASHI KOJI
SATO KOICHI
YAMADA TAKEO

(54) MEASURED VALUE ANALYSIS METHOD OF ON-LINE SPECTRAL ANALYZER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a measured value analysis method of an on-line spectral analyzer, in which a calibration curve for an off-line use can be also used for an on-line use.

SOLUTION: An object to be measured is analyzed by chemical methods or physical methods, to make its characteristics clear, and a spectrum of the same object to be measured is obtained by an off-line near-infrared spectral analyzer, and then a calibration curve showing the relation between the spectrum and the characteristic values is determined. Then, one or more samples are selected from the objects to be measured of the same kind, and spectrums are determined both by the off-line near-infrared spectral analyzer and by an on-line near-infrared spectral analyzer, and then the difference between the obtained both spectrums is determined. Thereafter, a spectrum of an object to be measured of the same kind is measured by the on-line near-infrared spectral analyzer, and the measured spectrum is modified with the difference between the both spectrums, to estimate characteristics of the object to be measured by using the modified spectrum and the calibration curve.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19. 12. 2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3615390

[Date of registration] 12. 11. 2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開
特開平11-

(43)公開日 平成11年(

(51)Int.CI⁶

G 01 J 3/28

識別記号

P I

G 01 J 3/28

審査請求 未請求 請求項の数5 OL

(21)出願番号

特願平10-128566

(22)出願日

平成10年(1998)5月12日

(71)出願人 000135254

株式会社ニレコ

東京都八王子市石川町2961番;

(72)発明者 小林 知之

東京都八王子市石川町2961番;

社ニレコ内

(72)発明者 小林 功次

東京都八王子市石川町2961番;

社ニレコ内

(72)発明者 佐藤 公一

東京都八王子市石川町2961番;

社ニレコ内

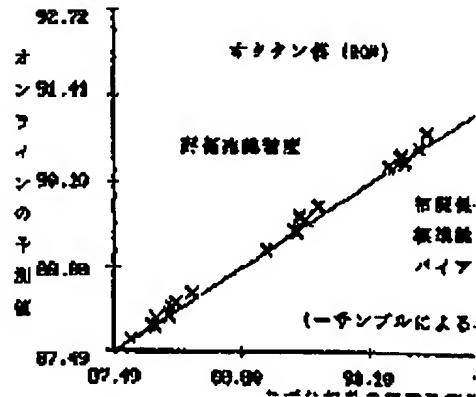
(74)代理人 弁理士 堀田 実 (外1名)

(54)【発明の名称】 オンライン用分光分析計の計測値解析方法

(57)【要約】

【課題】 オフライン用の検査線をオンライン用にも使用できるオンライン用分光分析計の計測値解析方法を提供する。

【解決手段】 検査物を化学的手法や物理的手法により分析しその特性値を明らかにしておき、オフラインの近赤外分光分析計により同じ被検査物のスペクトルを求め、このスペクトルと前記特性値との関係を表す検査線を求めておき、同じ種類の検査物の中から少なくとも1つのサンプルを選び、前記オフラインの近赤外分光分析計により該サンプルのスペクトルを測定しておき、前記検査線を用いて該スペクトルを計測値に換算する。



(2)

特開平11-326046

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 検測定物を化学的手法や物理的手法により分析しその特性値を明らかにしておき、オンラインの近赤外分光分析計により同じ被測定物のスペクトルを求める。このスペクトルと前記特性値との関係を表す検査線を求めておき、同じ種類の被測定物の中から少なくとも1つのサンプルを選び、前記オンラインの近赤外分光分析計とオンラインの近赤外分光分析計とでスペクトルを求める。得られた両スペクトルの差を求めておき、前記オンラインの近赤外分光分析計で同じ種類の被測定物のスペクトルを測定し、この測定したスペクトルを前記両スペクトルの差で修正し、この修正スペクトルと前記検査線を用いて被測定物の特性値を推定することを特徴とするオンライン用分光分析計の計測値解析方法。

【請求項2】 前記1つのサンプルとして、前記検査線がカバーする測定範囲のはば中央の値を示すようなサンプルを用いることを特徴とする請求項1記載のオンライン用分光分析計の計測値解析方法。

【請求項3】 前記被測定物が変化して前記検査線では特性値の推定誤差が許容値を越えるときは、この被測定物のサンプルを追加してオンライン用赤外分光計で測定し、その検査線を修正し、この修正検査線をオンライン用分析計に移設し被測定物の特性値を推定することを特徴とする請求項1記載のオンライン用分光分析計の計測値解析方法。

【請求項4】 前記オンラインの近赤外分光分析計と前記オンラインの近赤外分光分析計とで同じ被測定物のスペクトルを求める。得られた新しい両スペクトルの差を既に求めてある両スペクトルの差と比較し、新しい両スペクトルの差の方が大きいときは、この新しい両スペクトルの差を用いて被測定物の特性値を推定することを特徴とする請求項1記載のオンライン用分光分析計の計測値解析方法。

【請求項5】 前記オンラインの近赤外分光分析計で得られた前記検査線を複数のオンラインの近赤外分光分析計で用いることを特徴とする請求項1記載のオンライン用分光分析計の計測値解析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オンラインの近赤外分光分析計のデータ解析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 製造プロセス管理にはオンライン管理やオンライン管理がある。オンライン管理では、製造ラインからサンプリングされた試料をラインから離れた分析室に送り、その特性値を分析し、その結果をラインにフィードバックする。この分析には化学分析が行われることが多く、分析に時間がかかる。オンライン管理では自動サンプラーによってサンプリングされた試料は自動的に分析機器に送られ自動分析される。分析結果はラインに

フィードバックされる。

【0003】 近年近赤外分光を用いた非破壊検査の技術が進歩し、食品や飼料のタンパク質やデンプンなどの分析に用いられている。これにより従来の化学分析に比べ時間および経費が大幅に削減されている。また測定対象も化学的特性のみならず物理的特性の測定も可能になっている。最近までは、近赤外分光や赤外分光をオンライン分析に用いる例は少なかったが、ラボ（実験室）分析の効果が明らかになるにつれて、オンライン分析のニーズが高まってきた。

【0004】 近赤外分光法では、被測定物を化学的手法や物理的手法により分析しその特性値を明らかにしておき、ラボの近赤外分光分析計により同じ被測定物のスペクトルを求める。このスペクトルと前記特性値との関係を表す検査線を作成する。次に被測定物を前記ラボの近赤外分光分析計によりスペクトルを測定し、このスペクトルと検査線を用いて被測定物の特性値を推定する。この検査線を作成するには、かなりの量の被測定物の化学分析や物理的特性の特定などの作業が必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 オンライン分析を近赤外分光法により行なう場合、ラボの近赤外分光分析計で作成した検査線をそのまま使用することはできない。従来は分光分析計の構造が複雑であるため、同じ構造の分光分析計でも、それぞれの分光分析計でサンプル測定を行い検査線を求めていた。特にオンライン用の近赤外分光分析計は光ファイバーを用いることが多いが、ラボ用（オンライン用）は光ファイバーを用いない場合が殆どであることからも、分光特性に差が生ずる。また、回折格子を用いた光学系では、ラボ用は分光した光を対象物に当てるが、オンライン用では白色光をサンプルに照射し、透過光もしくは反射光を回折格子で分光する場合がある。このような構造が異なる分光分析計間で検査線を移設するまたは共有することは不可能であり、このためオンライン分析が困難であると考えられていた。

【0006】 本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたもので、オンライン用の検査線をオンライン用にも使用できるオンライン用分光分析計の計測値解析方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため請求項1の発明では、被測定物を化学的手法や物理的手法により分析しその特性値を明らかにしておき、オンラインの近赤外分光分析計により同じ被測定物のスペクトルを求める。このスペクトルと前記特性値との関係を表す検査線を求めておき、同じ種類の被測定物の中から少なくとも1つのサンプルを選び、前記オンラインの近赤外分光分析計とオンラインの近赤外分光分析計とでスペクトルを求める。得られた両スペクトルの差を求めておき、前記オンラインの近赤外分光分析計で同じ種類の被測定

JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

(3)

特開平11-326046

3

物のスペクトルを測定し、この測定したスペクトルを前記両スペクトルの差で修正し、この修正スペクトルと前記検査線を用いて被測定物の特性値を推定する。

【0008】同じ種類の被測定物の中から少なくとも1つのサンプルを選び、このサンプルをオンラインの近赤外分光分析計とオンラインの近赤外分光分析計とにかくてスペクトルを求め、得られた両スペクトルの差を求める。次にオンラインの近赤外分光分析計で同じ種類の被測定物のスペクトルを測定し、この測定したスペクトルを前記両スペクトルの差を加算または減算することにより、オンラインの近赤外分光分析計の計測データをオンラインの近赤外分光分析計のデータに換算したことになるので、オンラインの近赤外分光分析計の検査線を用いて換算したデータより被測定物の特性値を推定することができる。

【0009】請求項2の発明では、前記1つのサンプルとして、前記検査線がカバーする測定範囲のはば中央の値を示すようなサンプルを用いる。

【0010】検査線は多くの試料の化学的分析や物理的解析などに基づいて作成されるが、この検査線が有効な測定範囲のはば中央の位置となるようなサンプルを用いて、前記両スペクトルの差を求める。これによりこの両スペクトルの差の精度が高くなる。

【0011】請求項3の発明では、前記被測定物が変化して前記検査線では特性値の推定誤差が許容値を超えるときは、この被測定物のサンプルを追加してオンライン用赤外分光計で測定し、その検査線を修正し、この修正検査線をオンライン用分析計に移設し被測定物の特性値を推定する。

【0012】測定対象としている被測定物の特性値が変化する場合がある。このときは、この被測定物のサンプルを追加してオンライン用赤外分光計で測定し、その検査線を修正することにより、被測定物の特性値の変化に対応した測定を行なうことができる。

【0013】請求項4の発明では、前記オンラインの近赤外分光分析計と前記オフラインの近赤外分光分析計で同じ被測定物のスペクトルを求めて、得られた新しい両スペクトルの差を既に求めてある両スペクトルの差と比較し、新しい両スペクトルの差の方が大きいときは、この新しい両スペクトルの差を用いて被測定物の特性値を推定する。

【0014】オンラインの近赤外分光分析計の経時変化はスペクトルの変化となって表れる。そこで適当な使用時間経過後にオンラインとオフラインの近赤外分光分析計で同じ被測定物を計測してスペクトルを求めて、両スペクトルの差が既に求めてある差と異なるときは、この新しいスペクトルの差により被測定物の特性値を求ることにより、経時変化を補正することができる。

【0015】請求項5の発明では、前記オフラインの近赤外分光分析計で得られた前記検査線を複数のオンライン

4

ンの近赤外分光分析計で用いる。

【0016】請求項1に記載の解析方法では1つのオフラインの近赤外分光分析計で得られた検査線を複数のオンラインの近赤外分光分析計で用いても、なんの支障もなく、経済的なメリットは大きい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。オンラインの近赤外分光分析計をオンライン分析計、オフラインの近赤外分光分析計をラボ分析計、化学的分析値や物理的手法による測定値を手分析値またはラボ値と称する。使用した分析計の仕様を次に示す。

ラボ分析計

Liquid System S/N 2120 Transmittance Mode Auto-Gain

Cuvette Cell 10.0mm 波長範囲 1100~2500nm

オンライン分析計

Online 5000 S/N 2986 Transmittance Mode Non-Auto-Gain

20 Fiber Probe 5.0mm (10.0mm) 波長範囲 1100~2500nm

【0018】近赤外光法による対象物の特性値の推定は石油化学などの液体の製造ラインや、固体、粒状物に対して行われている。本実施形態ではガソリンの特性値のオンライン分析計の計測解析方法について説明する。ガソリンではオクタン価(RON)、蒸気圧(RVP)、蒸留(例えば50%蒸発する温度でこれをT50と表す)などの項目がオンラインで測定される。

【0019】ガソリンの特性値のオンライン分析計の計測解析は次の3ステップで行われる。

30 第1ステップ

被測定物のサンプルを用意し、化学的分析や物理的手法により、特性値RON,RVP,T50の測定(この測定値を手分析値またはラボ値という)をする。これとともにラボ分析計を用いて各サンプルのスペクトルを測定する。このスペクトルと前記特性値との関係を表す検査線を統計的手法により作成する。この検査線は特性値毎、つまりRON,RVP,T50毎に作成される。ガソリンの組成は原油の生産地により異なること、シーズンにより精製ラインの製品分布が変化するので、ガソリンの基材となるものの変

40 化が大きく、このためサンプルを集め期間が長くなり、長い場合には一製油所で検査線を作成するのに一年間が必要ともいわれている。従来、製油所が異なると検査線は共通に使用できず、それぞれで作成していた。

【0020】第2ステップ

ラボ分析計で作成した検査線をオンライン分析計に移設するに当たり次の作業を行なう。被測定物の中から1つのサンプルを選び、ラボ分析計とオンライン分析計とでスペクトルを求めて、得られた2つのスペクトルの差(例えば、ラボ分析計のスペクトルよりオンライン分析

50 計のスペクトルを引いた差)を求める。この差が2つの

JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(4)

特開平11-326046

5

分光分析計の計器差となる。発明者は多数のサンプルの計測からこの計器差は被測定物が同じ種類（例えばガソリンであれば、生産地が異なっても）の場合、ほぼ一定であることを見出した。また1つのサンプルでこの計器差を算出しても問題ないことを見出した。本発明はこの発見に基づくものである。この1つのサンプルとしては、可能であれば測定範囲の中心に近いサンプルを選ぶことが望ましい。例えば、ガソリンのオクタン価RONを測定する場合、測定範囲が8.5～9.4とすれば、9.0前後のサンプルを選択する。しかし測定項目が、ガソリンのように3項目(RON, RVP, T50)の場合、全ての項目に対して中心値に近い保証はない。従ってこのように複数項目測定する場合は、最も重要な項目、例えば、RONの測定範囲に対して中心値に近いサンプルを選択する。

【0021】第3ステップ

オンライン分析計にこの計器差とラボ分析計で作成した検査線を記憶させる。オンライン分析計では、被測定物のオンラインで計測したスペクトルを計器差で補正す *

計器差=ラボ分析計のスペクトル-オンライン分析計のスペクトル

他のレギュラーガソリンサンプルの場合にもほぼ同様の計器差を示すデータが得られるので、1サンプルを用いてオンライン分析計のスペクトルをラボ分析計のスペクトルに換算することが可能になる。

【0024】図3はオンライン分析計とラボ分析計の計測スペクトルを比較したものである。同じガソリンサンプルをオンライン分析計とラボ分析計で計測し、オンライン分析計で得られたスペクトルに計器差を加算して得られた換算スペクトルとラボ分析計での実測スペクトルとを比較している。検査線の作成波長領域(1100～1500nm, 1800～2100nm)では両者は殆ど同じスペクトルであることがわかる。これにより換算スペクトルをラボ分析計で作成した検査線で解析できることがわかる。

【0025】次にラボ分析計で作成した検査線の作成精度を示す。精度のチェック方法として手分析値（化学的または物理的手法により分析した値）と測定予測値（ラボ分析計で測定したスペクトルを作成した検査線を用いて解析し特性値を予測した値）との相関関係を示したものである。

【0026】図4はオクタン価(RON)の相関関係を示し、横軸が手分析値でオクタン価を示し、縦軸が測定予測値のオクタン価を示す。検査線はサンプル60点を2回ずつ2度測定して作成したものである。図5は蒸気圧(RVP)について図4と同じ方法で作成したものである。図6は蒸留(T50)について図4と同じ方法で作成したものである。いずれもかなりよい相関関係を示している。

【0027】次に同一のサンプルの特性値について、ラボ分析計の測定予測値とオンライン分析計の測定予測値との相関関係を示す。図6はオクタン価(RON)の相関関係を示し、横軸がラボ分析計の測定予測値のオクタン価

6

*る。つまりオンライン分析計のスペクトルに計器差を加算する。（なお計器差をオンライン分析計のスペクトルからラボ分析計のスペクトルを引いた場合は、オンライン分析計のスペクトルから計器差を減算する）これによりオンライン分析計のスペクトルをラボ分析計のスペクトルに換算したことになる。この加算したスペクトルをラボ分析計で作成した検査線を用いて解析し、測定項目の指定値を得る。以上の解析はコンピュータで行われ、その結果はモニタ画面に表示される。

【0022】次に上記ステップで得られるデータの一例を説明する。図1は同一サンプルをラボ分析計とオンライン分析計とで計測したスペクトルを示す。横軸は波長(nm)を示し、縦軸は吸光度(log(1/T), Tは透過率)を示す。図2、図3も同様である。サンプルはレギュラーガソリンである。ラボ分析値の方がオンライン分析値より大きな値となっている。

【0023】図2は図1のデータの計器差を示す。計器差は次式を用いる。

計器差=オンライン分析計のスペクトル…(1)

【0024】図3はオンライン分析計のスペクトルの計測結果を示す。測定はサンプル30点を2度測定した。図7は蒸気圧(RVP)について図6と同じ方法で作成したものである。図8は蒸留(T50)について図6と同じ方法で作成したものである。いずれもかなりよい相関関係を示している。

【0025】次にオンライン分析計の測定精度を維持するための対策等について説明する。

1. 被測定物の変化に対する対策

【0026】検査線を作成したときの被測定物の組成などの特性値が変化した場合、異常データとして計測される。このような被測定物も正しく測定するようにする場合、そのサンプルを化学的にまたは物理的手段により分析して手分析値を求めるとともにラボ分析計でスペクトルを測定し、これらのデータを付加して検査線を再度作成する。この新しい検査線をオンライン分析計に移設する。このようにすれば、オンライン分析計ではソフトのみの変更で新しい特性値を有する被測定物の測定可能になる。

【0027】2. オンライン分析計の定期保守対策

【0028】オンライン分析計の経時変化はスペクトルに表れる。そこで定期的にオンライン分析計とラボ分析計とで同じ被測定物のスペクトルを求め、その差の計器差を求め、この新しい計器差と現在使用している計器差とを比較し、両者の差が所定の許容値を超えたときは、この新しい計器差を用いて以降の計測を行なう。これによりオンライン分析計の定期保守ができる。

【0029】3. 1つのラボ分析計で複数のオンライン分析計に対応

【0030】石油精製工場では、製品はガソリンに限らず、軽油、灯油、重油、ケロシン、その他測定対象物が多い。オンライン分析希望対象は多いが、その1つ1つにラボ分析計

(5)

特開平11-326046

8

7
用意することは経済的負担が大きい。本発明ではラボ分析計とオンライン分析計が1対1で対応する必要はなく、1つのラボ分析計で作成した検査線を複数のオンライン分析計に移設でき、また各オンライン分析計と1つのラボ分析計との間でそれぞれの計器差を得ることができます。

【0031】以上の説明はガソリンを測定対象とした場合であるが、本発明はその他の液体の製造ラインや気体、固体、粒状の対象物など近赤外分光法が適用できる物質に対して適用可能である。

【0032】

【発明の効果】以上の説明より明らかのように、本発明は、ラボ分析計で作成した検査線をオンライン分析計に容易に移設でき、オンライン分析が実用可能になり、工業製品の歩留まり向上に大きく貢献できる。またオンライン分析計の定期的保守もオンラインのままで実現する方法を提供している。また、1つのラボ分析計で多数のオンライン分析計に対応できるので、経済的なシステムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】同じガソリンサンプルをラボ分析計とオンライン分析計で測定したスペクトルを示す。

【図2】図1に示す両スペクトルの差を示す。

【図3】オンライン分析計のスペクトルを計器差でラボ分析計のスペクトルに換算したスペクトルとラボ分析計のスペクトルとを示す。

【図4】ガソリンのオクタン価についての手分析値とラボ分析計の測定予測値との相関図である。

【図5】ガソリンの蒸気圧についての手分析値とラボ分析計の測定予測値との相関図である。

【図6】ガソリンの蒸留についての手分析値とラボ分析計の測定予測値との相関図である。

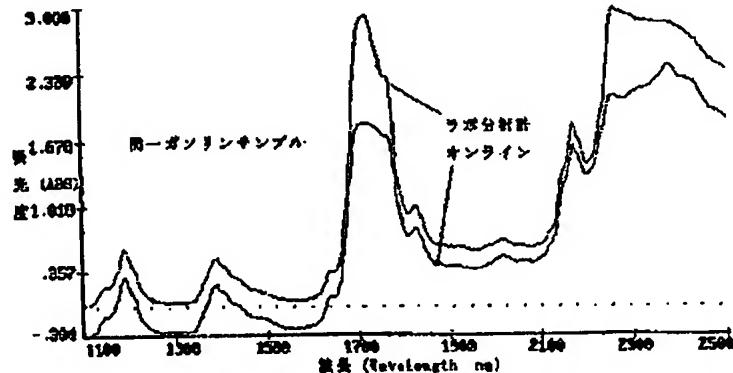
【図7】ガソリンのオクタン価についてのラボ分析計の測定予測値とオンライン分析計の測定予測値との相関図である。

【図8】ガソリンの蒸気圧についてのラボ分析計の測定予測値とオンライン分析計の測定予測値との相関図である。

【図9】ガソリンの蒸留についてのラボ分析計の測定予測値とオンライン分析計の測定予測値との相関図である。

*20 【図1】ガソリンサンプルをラボ分析計の測定予測値とオンライン分析計の測定予測値との相関図である。

【図1】



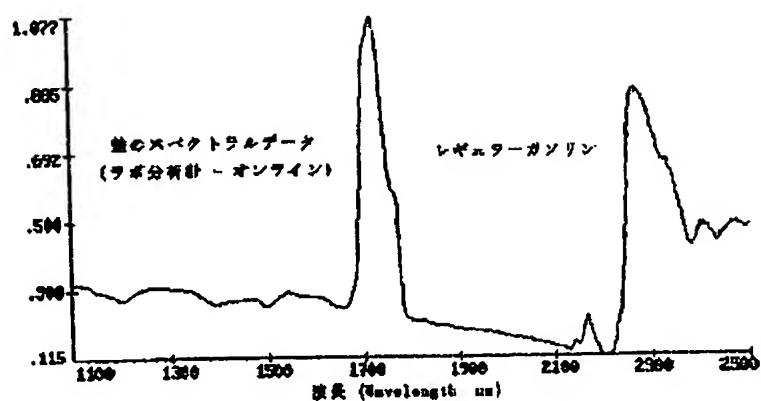
JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

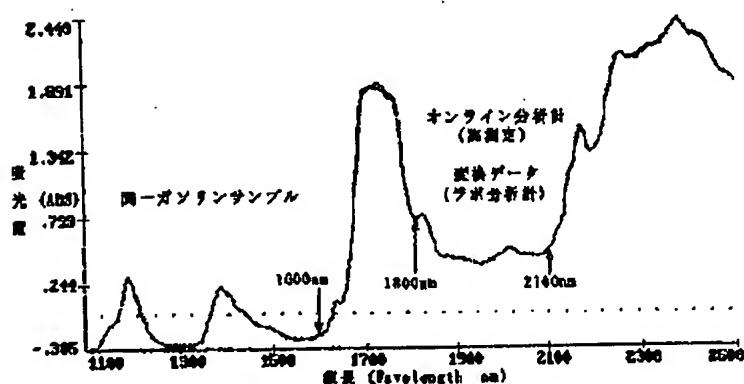
(5)

特開平11-326046

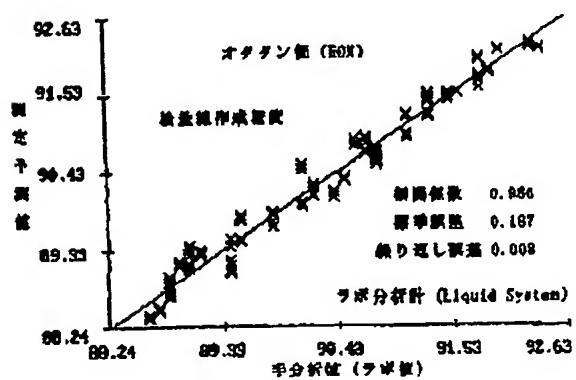
【図2】



【図3】



【図4】



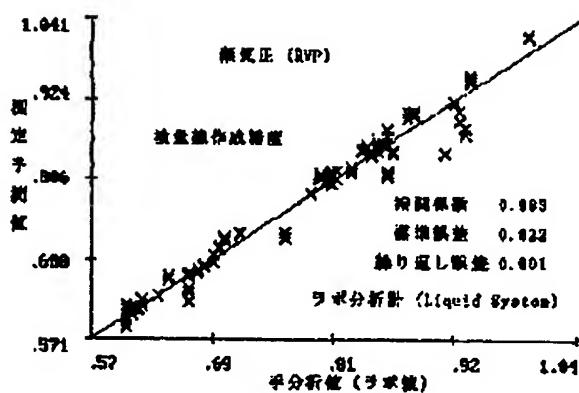
JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

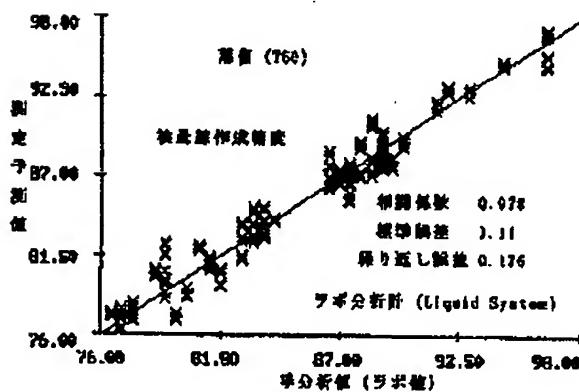
(7)

特開平11-326046

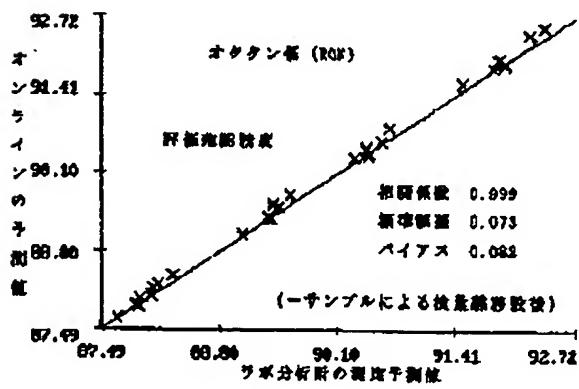
【図5】



【図6】



【図7】



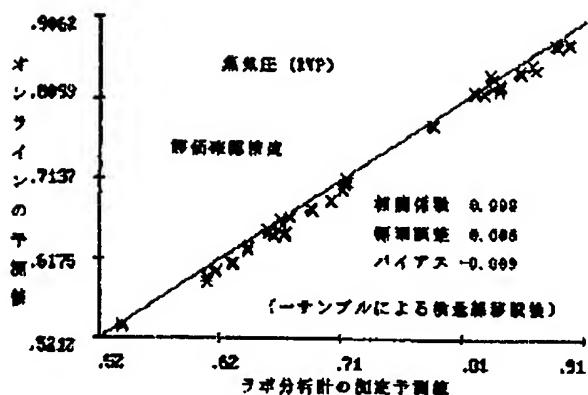
JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

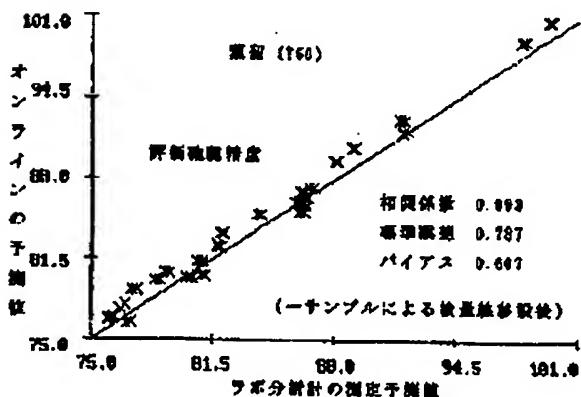
(8)

特開平11-326046

【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 健夫
東京都八王子市石川町2951番地4 株式会
社ニレコ内

JP,11-326046,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation

REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

THIS PAGE LEFT BLANK